

DOCKET NO.: 271810US0PCT

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Hideki YAMANE

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP03/15335

INTERNATIONAL FILING DATE: December 1, 2003

FOR: METHOD FOR PRODUCING PETROLEUM RESIN AND HYDROGENATED  
PETROLEUM RESIN

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119  
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents  
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that  
the applicant claims as priority:

<b><u>COUNTRY</u></b>	<b><u>APPLICATION NO</u></b>	<b><u>DAY/MONTH/YEAR</u></b>
Japan	2002-355482	06 December 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the  
International Bureau in PCT Application No. PCT/JP03/15335. Receipt of the certified  
copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been  
acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423

Customer Number

**22850**

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 08/03)

**BEST AVAILABLE COPY**

Rec'd PCT/PTO 19 MAY 2005  
10/535668

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP 03/15335

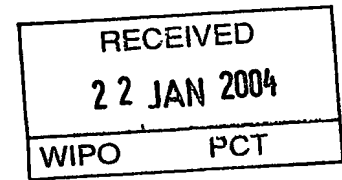
01.12.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年12月6日  
Date of Application:

出願番号 特願2002-355482  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP 2002-355482]



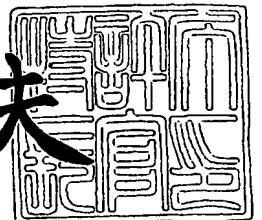
出願人 出光石油化学株式会社  
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年1月8日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3109507

【書類名】 特許願

【整理番号】 IP11002

【提出日】 平成14年12月 6日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08F212/00

【発明の名称】 石油樹脂及び水素添加石油樹脂の製造方法

【請求項の数】 4

【発明者】

    【住所又は居所】 山口県徳山市新宮町 1 番 1 号

    【氏名】 山根 秀樹

【特許出願人】

    【識別番号】 000183657

    【氏名又は名称】 出光石油化学株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100078732

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 大谷 保

【選任した代理人】

    【識別番号】 100081765

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 東平 正道

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 003171

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

    【包括委任状番号】 0000936

    【包括委任状番号】 0000758

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 石油樹脂及び水素添加石油樹脂の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 シクロペンタジエン系化合物と、実質的に高分子量体を含まないビニル置換芳香族化合物を溶媒の存在下、共重合反応する石油樹脂の製造方法。

【請求項 2】 シクロペンタジエン系化合物と、実質的に高分子量体を含まないビニル置換芳香族化合物を溶媒の存在下共重合反応後、水素添加反応を行なう水素添加石油樹脂の製造方法。

【請求項 3】 請求項 2 に記載の製造方法により得られた、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で観測される最大分子量が 1 8 0 0 0 以下の水素添加石油樹脂。

【請求項 4】 請求項 3 に記載の水素添加石油樹脂を含有するホットメルト接着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、特定のビニル置換芳香族化合物を使用し共重合反応を行なって得られる石油樹脂の製造方法、該石油樹脂を水素添加して得られる水素添加石油樹脂及びその製造方法並びに該水素添加石油樹脂を含有する粘着力の優れたホットメルト接着剤組成物に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

ホットメルト接着剤は、高速塗工性、速硬化性、無溶剤性、バリヤ性、省エネルギー性及び経済性等に優れるため各種分野において利用が拡大している。

一般的なホットメルト接着剤としては、天然ゴム、エチレン-酢酸ビニル共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体及びその水素添加物、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体及びその水素添加物等のベースポリマーに粘着付与樹脂や可塑剤を配合した組成物等が使用されている。

粘着付与樹脂としては、一般に石油樹脂やクマロン系樹脂、フェノール系樹脂、テルペン樹脂及びロジン系樹脂と呼ばれているもの、並びにそれらの水素添加物が使用されている。

#### 【0003】

ホットメルト接着剤は、主に、粘着付与樹脂、ベースポリマー及び可塑剤の三成分からなっている。

この内、粘着付与樹脂の性状がホットメルト接着剤の性能を大きく左右する因子の一つである。

しかし、従来の製造法で得られる石油樹脂には、平均分子量数万～数十万の高分子量体が含まれることがあり、粘着力及び保持力等の粘着性能を悪化させることがあった。

このような事実については、本発明者が見出したもので先行技術文献は知られていない。

#### 【0004】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような状況下で、粘着力及び保持力等の粘着性能に優れた粘着付与樹脂を得ることを目的とするものである。

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記課題を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、共重合反応によって得られた石油樹脂中のビニル置換芳香族化合物のある分子量以上の単独重合体含有量が粘着性能と相関性が高いことを見出し、実質的に高分子量体を含まないビニル置換芳香族化合物を原料として使用することにより、高分子量体が少なく、分子量分布の狭い石油樹脂が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

#### 【0005】

即ち、本発明は、

(1) シクロペンタジエン系化合物と、実質的に高分子量体を含まないビニル置換芳香族化合物を溶媒の存在下、共重合反応する石油樹脂の製造方法

(2) シクロペンタジエン系化合物と、実質的に高分子量体を含まないビニル置

換芳香族化合物を溶媒の存在下共重合反応後、水素添加反応を行なう水素添加石油樹脂の製造方法

(3) 上記2に記載の製造方法により得られた、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) で観測される最大分子量が18000以下の水素添加石油樹脂

(4) 上記3に記載の水素添加石油樹脂を含有するホットメルト接着剤組成物に関するものである。

#### 【0006】

##### 【発明の実施の形態】

##### (1) 石油樹脂

本発明のシクロペンタジエン系化合物としては、シクロペンタジエン、メチルシクロペンタジエン、エチルシクロペンタジエン及びこれらの二量体並びに共二量体等が挙げられる。

ビニル置換芳香族化合物としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\beta$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルキシレン、インデン、メチルインデン及びエチルインデン等が挙げられる。

本発明の共重合反応による石油樹脂の製造方法に使用可能な重合溶媒としては、芳香族系溶媒、ナフテン系溶媒、脂肪族炭化水素系溶媒等が挙げられる。

例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の溶媒が好適に使用できる。

溶媒の使用量としては、シクロペンタジエン系化合物及び／又はジシクロペンタジエン系化合物と、実質的に高分子量体を含まないビニル置換芳香族化合物100質量部に対して、50～500質量部、好ましくは60～300質量部である。

本発明の製造方法において、共重合反応の開始時、溶媒は100℃、好ましくは150℃以上に加熱しておくことが好ましい。

この加熱された溶媒中に、シクロペンタジエン系化合物及び／又はジシクロペンタジエン系化合物と、実質的に高分子量体を含まないビニル置換芳香族化合物の混合物を分割添加しながら共重合反応を行う。

分割添加は、等分に添加することが好ましい。

#### 【0007】

本発明のビニル置換芳香族化合物に含まれる高分子量体は、分子量が2万以上の化合物（再沈殿法で検出される平均分子量は、通常数万～数十万の化合物）であり、その含有量は300質量ppm以下、好ましくは100質量ppm以下である。

実質的に高分子量体を含まないビニル置換芳香族化合物は、例えば、高分子量体を含むビニル置換芳香族化合物を蒸留精製等により得ることができる。

シクロペンタジエン系化合物及び／又はジシクロペンタジエン系化合物と、実質的に高分子量体を含まないビニル置換芳香族化合物の混合割合は、特に制限はないが、通常、シクロペンタジエン系化合物及び／又はジシクロペンタジエン系化合物：実質的に高分子量体を含まないビニル置換芳香族化合物が、70：30～20：80、好ましくは60：40～40：60である。

この混合物の分割添加時間は、通常、0.5～5時間、好ましくは1～3時間である。

この共重合反応は、シクロペンタジエン系化合物及び／又はジシクロペンタジエン系化合物と、実質的に高分子量体を含まないビニル置換芳香族化合物の混合物を分割添加し終わった後も引き続いて共重合反応を行なわせることが好ましい。

共重合反応条件には、特に制限はないが、通常、反応温度は150～350℃、好ましくは220～300℃、反応圧力は、0～2MPa、好ましくは0～1.5MPa、反応時間は1～10時間、好ましくは1～8時間である。

#### 【0008】

このようにして得られた共重合反応生成物は、例えば、温度100～300℃、圧力0.133～13.3kPa（1～100mmHg）で1～3時間処理して揮発分（溶媒の他、低分子量体も揮発し得る）を除去すれば、本発明の石油樹脂を得ることができる。

このようにして得られた本発明の石油樹脂は、軟化点が50～120℃、ビニル置換芳香族化合物の含有量が30～90質量%、臭素価が30～90g/10



0 g、数平均分子量が400～1100、最大分子量が3万以下である。

#### 【0009】

(水素添加石油樹脂)

本発明の水素添加石油樹脂は、上記石油樹脂を水素添加反応することにより得ることができる。

石油樹脂の水素添加反応は、ニッケル、パラジウム、コバルト、白金、ロジウム系触媒の存在下、シクロヘキサン、テトラヒドロフラン等の溶媒中、温度120～300℃、好ましくは150～250℃、反応圧力1～6 Mpa、好ましくは3～6 Mpa、反応時間1～7時間、好ましくは2～5時間で行うことができる。

本発明の水素添加反応は、芳香環をも水素添加する部分水素添加反応又は完全水素添加反応である。

#### 【0010】

次に、得られた水素添加生成物を、例えば、温度100～300℃、圧力0.133～13.3 kPa (1～100 mmHg) で1～3時間処理して揮発分(溶媒の他、低分子量体も揮発し得る)を除去すれば、本発明の水素添加石油樹脂を得ることができる。

このようにして得られた本発明の水素添加石油樹脂は、軟化点が90～160℃、ビニル置換芳香族化合物の含有量が0～35質量%、臭素価が0～30 g/100 g、数平均分子量が500～1100、最大分子量が3万以下である。

#### 【0011】

ホットメルト接着剤組成物

本発明のホットメルト接着剤組成物は、上記水素添加石油樹脂に、ベースポリマー及び可塑剤等を配合して得ることができる。

ベースポリマーとしては、天然ゴム、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)、非晶性ポリアルファオレフィン、スチレン-ブタジエンスチレンブロック共重合体(SBS)、スチレン-イソプレンスチレンブロック共重合体(SIS)及びこれらのゴム成分を水素添加して得られるスチレン-エチレン-ブチレン-スチレンゴム(SEBS)、スチレン-エチレン-プロピレン-スチレンゴ

ム (SEPS) 等が挙げられる。

可塑剤としては、例えば、原油を常圧蒸留することにより得られる重油留分を減圧蒸留し、更に、水素化改質、脱ロウ処理等の精製を行なうことにより得られるパラフィン系プロセスオイル、又は、減圧蒸留後、溶剤抽出、水素添加反応及び白土処理を行なうことによって得られるナフテン系プロセスオイル等が挙げられる。

この他、ポリブテン及び液状のポリアルファオレフィン等も挙げることができる。

#### 【0012】

本発明のホットメルト接着剤組成物の製造方法としては、特に限定されるものではないが、プロペラ式攪拌機、二軸の混練機、ニーダー等を使用して、加熱溶解攪拌又は混練する方法等を使用することができる。

水素添加石油樹脂、ベースポリマー及び可塑剤の配合順序は、特に限定されるものではない。

又、加熱温度も特に限定されないが、通常、120～190℃で行うことができる。

上記三成分の配合量は、要求される物性によって異なるが、水素添加石油樹脂30～70質量%、ベースポリマー15～40質量%及び可塑剤10～40質量%の範囲である。

本発明のホットメルト接着剤組成物には、上記三成分の他に、物性を損なわない範囲で酸化防止剤、ワックス及びフィラー類を添加することもできる。

#### 【0013】

##### 【実施例】

次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

#### 【0014】

(分析法、物性測定法及びホットメルト接着剤組成物の性能評価法)

(1) ビニル置換芳香族化合物の含有量

ビニル置換芳香族化合物は、赤外分光光度計 (吸光度  $700\text{ cm}^{-1}$ ) により

定量した。

(2) 臭素価

臭素価は、J I S K 2 6 0 5 に準拠して測定した。

(3) 軟化点

軟化点は、J I S K 2 2 0 7 に準拠して測定した。

(4) 熔融粘度

熔融粘度は、J I S K 6 8 6 2 に準拠し、B型粘度計を使用して測定した。

(5) 粘着力

粘着力は、J I S Z 0 2 3 7 に準拠して測定した。

(6) 保持力

保持力は、J I S Z 0 2 3 7 に準拠して測定した。

(7) ループタック

ループタックは、F I N A T テスト規格に準拠して測定した。

(8) 曇り点

試験管に試料 2 0 g を入れて、透明になるまで加熱する。その後、2 5 ℃で攪拌しながら放冷し、曇りが生じ始める温度を曇り点とする。

(9) 恒温クリープ

恒温クリープは、J A I (日本接着剤工業会規格) B法に準拠して測定した。

(10) GPCの測定法

カラム: T S K ゲル G 2 0 0 H X L & G 4 0 0 0 H X L

流量: 1 m L / m i n

溶離液: T H F

温度: 4 0 ℃

【0015】

実施例 1 (石油樹脂の製造)

窒素で置換した攪拌機付きの 1 L 重合反応器に、溶媒としてキシレン 3 3 2 g {原料モノマー、即ち、シクロペンタジエン (C P D) とジシクロペンタジエン (D C P D) の混合物 [C P D / D C P D = 2 / 8 (重量比)] 及びスチレンの混合物 1 0 0 質量部に対し、9 0 質量部} を加え、2 6 0 ℃まで加熱し、攪拌し

ながらシクロペンタジエンとジシクロペンタジエンの混合物 184 g と高分子量を 2 質量 ppm 含有するスチレン 184 g の混合物を 180 分間にわたって添加した。

その後、引き続き 130 分間共重合反応を行なった。

反応終了後、共重合反応生成物を取り出し、ロータリーエバポレーターを使用して、温度 200℃、圧力 1.33 kPa (10 mmHg) で 2 時間処理し、未反応モノマーとキシレンを除去し、344 g の (ジ) シクロペンタジエンとスチレンの共重合体 (石油樹脂) を得た。

この共重合体の性質を第 1 表に示す。

#### 【0016】

##### 実施例 2 (水素添加石油樹脂の製造)

窒素で置換した攪拌機付きの 300 mL 水素化反応器に、溶媒としてシクロヘキサン 70 g、実施例 1 で得た共重合体 70 g、ニッケル触媒 (日揮化学株式会社製、N-112) 1.5 g を採取し、水素圧力 4 MPa、温度 230℃ で 4 時間水素添加反応を行った。

反応終了後、水添反応生成物を取り出し、酸化防止剤 (日本チバガイギー (株) 製、イルガノックス 1010) を 4000 ppm 添加した後、ロータリーエバポレーターを使用して、温度 200℃、圧力 1.33 kPa (15 mmHg) で 1 時間処理し、シクロヘキサンを除去して、70 g の (ジ) シクロペンタジエンとスチレンの共重合体水素添加物 (水素添加石油樹脂) を得た。

この共重合体水素添加物の性質を第 1 表に示す。

#### 【0017】

##### 実施例 3 (ホットメルト接着剤組成物の製造及び評価)

第 2 表に示す配合割合にて、実施例 2 で得られた共重合体水素添加物と、EVA (エチレン/酢酸ビニル共重合体) [東ソー (株) 製、商品名: ウルトラセン 720、ウルトラセン 722] とワックス [(日本精蠟 (株) 製、商品名: Hi-Mic 1080)、(サゾール公社製、商品名: サゾール H1)] とを、混練機を使用して 170℃ で、60~80 分混練して、ホットメルト接着剤組成物を製造し、その物性を評価した。結果を第 2 表に示す。

## 【0018】

## 実施例4（ホットメルト接着剤組成物の製造及び評価）

第3表に示す配合割合にて、実施例2で得られた共重合体水素添加物と、SBS（スチレン-ブタジエンスチレンブロック共重合体）〔シェルジャパン（株）製、商品名：クレイトンD-1102JS（スチレン/ゴム=30/70（質量比））とオイル〔出光興産（株）製、商品名：PS-32〕と酸化防止剤〔日本チバガイギー（株）製、商品名：イルガノックス1010〕とを、混練機ラボプラストミルを使用して140℃で、40分混練して、ホットメルト接着剤組成物を製造し、その物性を評価した。結果を第3表に示す。

## 【0019】

## 比較例1（石油樹脂の製造）

高分子量体を500質量ppm含有するスチレンを使用した他は、実施例1と同様に共重合反応及び操作を行ない、346gの（ジ）シクロペンタジエンとスチレンの共重合体（石油樹脂）を得た。

この共重合体の性質を第1表に示す。

## 【0020】

## 比較例2（水素添加石油樹脂の製造）

比較例1で得られた共重合体を使用した他は、実施例2と同様に水素化添加反応及び操作を行ない、71gの（ジ）シクロペンタジエンとスチレンの共重合体水素添加物（水素添加石油樹脂）を得た。

この共重合体水素添加物の性質を第1表に示す。

## 【0021】

## 比較例3（ホットメルト接着剤組成物の製造及び評価）

比較例2で得られた共重合体水素添加物を使用した他は、実施例3と同様に操作を行い、ホットメルト接着剤組成物を製造し、その物性を評価した。結果を第2表に示す。

## 【0022】

## 比較例4（ホットメルト接着剤組成物の製造及び評価）

比較例2で得られた共重合体水素添加物を使用した他は、実施例4と同様に操

作を行い、ホットメルト接着剤組成物を製造し、その物性を評価した。結果を第3表に示す。

【0023】

【表1】

第1表

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
	共重合体	水素添加物	共重合体	水素添加物
軟化点 (°C)	75	95	76	96
スチレン含有量 (質量%)	47	19	48	20
臭素価 (g/100g)	56	7	56	6
最大分子量 (GPC測定)	11500	12000	18500	19000

【0024】

【表2】

第2表

		実施例3	比較例3
配 合	EVA (ウルラセン720) (質量部)	15	15
	EVA (ウルラセン722) (質量部)	20	20
	実施例2水素添加物 (質量部)	50	
	比較例2水素添加物 (質量部)		50
	ワックス (Hi-Mic3080) (質量部)	10	10
	ワックス (サゾールH1) (質量部)	5	5
性 能	曇り点 (°C)	114	120
	恒温クリープ [50°C] (分)	180	161
	熔融粘度 [180°C] (MPa・s)	1260	1310

【0025】

【表 3】

第 3 表

		実施例 4	比較例 4
配 合	SBS (クレイトン D-1102JS) (質量部)	2 5	2 5
	実施例 2 水素添加物 (質量部)	6 0	
	比較例 2 水素添加物 (質量部)		6 0
	オイル (PS-32) (質量部)	1 5	1 5
	酸化防止剤 (イカノックス 1010) (質量部)	1	1
性 能	軟化点 (°C)	7 9	7 9
	熔融粘度 [180°C] (MPa・s)	7 4 7 0	7 6 0 0
	粘着力 [23°C] (N/cm)	8 . 1	7 . 1
	ループタック [23°C] (N/cm)	8 . 5	3 . 9
	保持力 [40°C] (mm&分) <sup>1)</sup>	1 . 0 & 6 0	0 . 9 & 6 0

1) 一定時間内のずれ幅による定量

## 【0 0 2 6】

第 2 表及び第 3 表から、実施例 3 及び 4 のホットメルト接着剤組成物は、比較例 3 及び 4 の組成物に比し、相溶性に指標である曇り点、耐熱性の指標である恒温クリープ、粘着力及びループタック等の粘着性能が優れている。

## 【0 0 2 7】

## 【発明の効果】

本発明によれば、高分子量体が少なく、分子量分布の狭い石油樹脂及び水素添加石油樹脂が得られる。

又、本発明の水素添加石油樹脂を使用することにより得られるホットメルト接着剤組成物は、加熱時の流動性、熱安定性及び耐候性に優れるため、衛生材料用、包装用、製本用、繊維用、木工用、電気材料用、製缶用、建築用、製袋用及び道路用バインダー等種々の分野で利用できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 粘着力及び保持力等の粘着性能に優れた粘着付与樹脂を提供する

。

【解決手段】 シクロペンタジエン系化合物と、実質的に高分子量体を含まない  
ビニル置換芳香族化合物及び溶媒の存在下、共重合反応する石油樹脂の製造方法  
である。

【選択図】 なし



特願 2 0 0 2 - 3 5 5 4 8 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 1 8 3 6 5 7 ]

1. 変更年月日

2 0 0 0 年 6 月 3 0 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都墨田区横網一丁目 6 番 1 号

氏 名

出光石油化学株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**